

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-080639

(43)Date of publication of application : 19.03.2002

(51)Int.Cl.

C08L 15/00  
C08J 5/00  
C08K 3/04  
C08K 5/14  
C09K 3/10

(21)Application number : 2000-267940

(71)Applicant : NOK CORP

(22)Date of filing : 05.09.2000

(72)Inventor : NAKAGOME SEIJI  
KOBAYASHI OSAMU  
TOKUMITSU HIDEYUKI  
KUZUMAKI YOSHIHIRO

## (54) HYDROGENATED NITRILE RUBBER COMPOSITION

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a hydrogenated nitrile rubber composition which is excellent in heat resistance, pressure deflection resistance, abrasion resistance and heat conduction and can be used efficiently as the molding material for a sliding or high pressure sealant.

SOLUTION: The hydrogenated nitrile rubber composition comprises carbon black and the other fillers, wherein the total amount of the carbon black and the other fillers is about 120 parts by weight or more relative to 100 parts by weight of the hydrogenated nitrile rubber having a binding acrylonitrile content of 38% or more, a hydrogenation rate of 90% or more and an iodine value (central value) of 28 or more; and the composition has a thermal conductivity of 0.4 W/m.K or higher at 20° C and can provide a crosslinked product having a 50% modulus of 14 MPa or higher.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-80639

(P2002-80639A)

(43)公開日 平成14年3月19日(2002.3.19)

| (51)Int.Cl. <sup>7</sup>           | 識別記号  | F I           | テームト*(参考)       |
|------------------------------------|-------|---------------|-----------------|
| C 0 8 L 15/00                      |       | C 0 8 L 15/00 | 4 F 0 7 1       |
| C 0 8 J 5/00                       | C E Q | C 0 8 J 5/00  | C E Q 4 H 0 1 7 |
| C 0 8 K 3/04                       |       | C 0 8 K 3/04  | 4 J 0 0 2       |
|                                    |       | 5/14          |                 |
| C 0 9 K 3/10                       |       | C 0 9 K 3/10  | E               |
| 審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 5 頁) 最終頁に続く |       |               |                 |

(21)出願番号 特願2000-267940(P2000-267940)

(22)出願日 平成12年9月5日(2000.9.5)

(71)出願人 000004385

エヌオーケー株式会社

東京都港区芝大門1丁目12番15号

(72)発明者 中込 誠治

茨城県つくば市和台25番地 エヌオーケー  
株式会社内

(72)発明者 小林 修

茨城県つくば市和台25番地 エヌオーケー  
株式会社内

(74)代理人 100066005

弁理士 吉田 俊夫 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 水素化ニトリルゴム組成物

(57)【要約】

【課題】 耐熱性、耐圧変形性、摩耗特性、熱伝導性などにすぐれ、摺動用あるいは高圧用などのシール材の成形材料として有効に使用し得る水素化ニトリルゴム組成物を提供する。

【解決手段】 アクリロニトリル結合量が38%以下、水素添加率が90%以上、ヨウ素価(中心値)が28以下である水素化ニトリルゴム100重量部当り、約120重量部以上の合計量となるカーボンブラックおよび他の充填剤を配合してなり、20℃における熱伝導率が0.4W/m・K以上であり、50%モジュラスが14MPa以上の架橋物を与える水素化ニトリルゴム組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アクリロニトリル結合量が38%以下、水素添加率が90%以上、ヨウ素価(中心値)が28以下である水素化ニトリルゴム100重量部当り約120重量部以上の合計量となるカーボンブラックおよび他の充填剤を配合してなり、20°Cにおける熱伝導率が0.4W/m・K以上であり、50%モジュラスが14MPa以上の架橋物を与える水素化ニトリルゴム組成物。

【請求項2】 カーボンブラック約30~100重量部およびグラファイト約10~80重量部よりなる充填剤が用いられた請求項1記載の水素化ニトリルゴム組成物。

【請求項3】 カーボンブラック約30~100重量部、グラファイト約10~60重量部およびカーボンファイバー約5~60重量部よりなる充填剤が用いられた請求項1記載の水素化ニトリルゴム組成物。

【請求項4】 架橋剤として有機過酸化物が配合された請求項1記載の水素化ニトリルゴム組成物。

【請求項5】 シール材の成形材料として用いられる請求項1記載の水素化ニトリルゴム組成物。

【請求項6】 請求項1記載の水素化ニトリルゴム組成物を架橋して得られた架橋成形品。

【請求項7】 約180°C以上の温度で加熱処理された請求項6記載の架橋成形品。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水素化ニトリルゴム組成物に関する。更に詳しくは、耐熱性、耐圧変形性、摩耗特性、熱伝導率などにすぐれた架橋成形品を与え得る水素化ニトリルゴム組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】水素化ニトリルゴムは、そのすぐれた材料物性や耐熱性の故に、アブソーバシールその他の各種シール材の成形材料として従来から用いられているが、昨今はさらなる長寿命化が求められている。

【0003】一般に、シール材の耐久寿命は、軸に接するリップ部分での劣化やへたりなどによることが多く、その部分での劣化やへたりを抑制すれば耐久寿命を改善することができる。その劣化やへたりの原因を考えると、材料の耐熱性や耐摩耗性の不足、耐圧縮永久歪特性の低下などが挙げられ、これらを改善することができれば、耐久寿命を大幅に改善することが可能となる。

【0004】また、摺動用シール材においては、摺動時の発熱も寿命に影響する。一般に、ゴム材料の熱伝導率は低く、シール面の摺動発熱によって、リップ部分のみが劣化するような場合もある。さらに、油圧や水圧などの液圧やガス圧が1~20MPa程度かかる高圧用シール材用途では、高圧下におけるシール材に対する耐圧変形性も求められている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、耐熱

性、耐圧変形性、摩耗特性、熱伝導性などにすぐれ、摺動用あるいは高圧用などのシール材の成形材料として有効に使用し得る水素化ニトリルゴム組成物を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】かかる本発明の目的は、アクリロニトリル結合量が38%以下、水素添加率が90%以上、ヨウ素価(中心値)が28以下である水素化ニトリルゴム100重量部当り、約120重量部以上の合計量となるカーボンブラックおよび他の充填剤を配合してなり、20°Cにおける熱伝導率が0.4W/m・K以上であり、50%モジュラスが14MPa以上の架橋物を与える水素化ニトリルゴム組成物によって達成される。

## 【0007】

【発明の実施の形態】水素化ニトリルゴムとしては、アクリロニトリル(AN)結合量が38%以下、好ましくは17~36%、水素添加率が90%以上、好ましくは91%以上、ヨウ素価(中心値)が28以下、好ましくは4~28のものが用いられる。

【0008】アクリロニトリル結合量が36%以下の水素化ニトリルゴムに、本発明で規定されるような割合のカーボンブラックと共に薄片状充填剤を添加した水素化ニトリルゴム組成物は特開平8-217919号公報に記載されているが、そこでは低温特性を損うことなく、耐ガス透過性にすぐれた架橋成形品を与えることを目的としており、本発明とは発明の目的および構成を全く異にしている。

【0009】本発明においては、アクリロニトリル結合量を38%以上とすると、熱伝導性は良好であるが、耐熱性および摩耗特性に劣り、特に摺動発熱の大きな架橋成形品しか得られない。また、水素添加率が90%未満の水素化ニトリルゴムが用いられた場合も同様であり、これに対応してヨウ素価(中心値)も28以下と限定される。

【0010】かかる性状を有する水素化ニトリルゴムには、その100重量部当り約120重量部以上の合計量となるカーボンブラックおよび他の充填剤が配合されて用いられる。添加される充填剤の合計量がこれよりも少ないと、摩耗特性や熱伝導率の点で満足されなくなる。好ましいカーボンブラックと他の充填剤の組合せとしては、カーボンブラック約30~100重量部およびグラファイト約10~80重量部よりなるものあるいはカーボンブラック約30~100重量部、グラファイト約10~60重量部およびカーボンファイバー約5~60重量部よりなるものが挙げられる。カーボンブラックとしては、SRF、HAF等のカーボンブラックが用いられ、カーボンブラックのみを所定量用いた場合には、耐熱性、摩耗特性および熱伝導率のいずれの点でも、所望の改善が達成されない。グラファイトとしては、一般に市販されているものが用いられ、その添加は摩耗特性および熱伝導率の改善に特に有効である。また、カーボンファイバーとしては、ビッチ

系、PAN系等のカーボンファイバーであって、繊維径が約1~20 $\mu$ m、繊維長が約0.03~1mmのものが一般に用いられ、グラファイトと併用した場合にはさらに摩耗特性を改善させる。

【0011】これら以外の他の充填剤としては、例えばシリカ、タルク、クレイ、ポリテトラフルオロエチレン粉末、活性炭酸カルシウム、けい酸カルシウム等が挙げられる。シリカを用いる場合には、補強性の改善のために、シランカップリング剤等を併用することが好ましい。また、ポリテトラフルオロエチレン粉末を添加した場合には、さらなる潤滑性の向上が期待される。

【0012】水素化ニトリルゴム100重量部当り約20~150重量部のカーボンブラックまたは約20~180重量部の補強剤をそれぞれ添加した水素化ニトリルゴム組成物はそれぞれ公知であるが(特開平2-132135号公報、同9-132675号公報)、前者においてはカーボンブラックと架橋性基含有アクリルゴムとを併用することにより摩耗特性を改善させているが、耐熱性および熱伝導性についての言及はなく、また後者は耐フロン性の改良に向けられている。

【0013】以上の各成分からなる水素化ニトリルゴム組成物は、一般に有機過酸化物を用いて過酸化物架橋される。有機過酸化物としては、例えばジ第3ブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、第3ブチルクミルパーオキサイド、1,1-ジ(第3ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(第3ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(第3ブチルパーオキシ)ヘキシ-3,1,3-ジ(第3ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、第3ブチルパーオキシベンゾエート、第3ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、n-ブチル-4,4'-ジ(第3ブチルパーオキシ)バレレート等が、水素化ニトリルゴム100重量部当り約1~10重量部、好ましくは約2~8重量部の割合で用いられる。

【0014】有機過酸化物が用いられた場合には、多官能性不飽和化合物が併用されることが好ましく、例えば\*

#### 実施例1

|  |        |
|--|--------|
| 水素添加NBR(日本ゼオン製品ゼットボール2000;AN量36.2%, 水添度99.5%, ヨウ素価4, ムーニー粘度85) | 100重量部 |
| SRFカーボンブラック  | 90 "   |
| グラファイト(日電カーボン製品A0)   | 30 "   |
| 老化防止剤(ユニロイヤル社製品445)  | 2 "    |
| 有機過酸化物(日本油脂製品パークミルD)   | 6 "    |

以上の各成分を10インチロールで混練し、これを180℃で3分間プレス架橋して、厚さ2mmのテストピースを成形した。

【0021】このテストピースを用い、次の各項目の測定を行った。

常態物性: JIS K-6251準拠

\*トリアリル(イソ)シアヌレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリアリルトリメリテート等が用いられる。

【0015】組成物中にはさらに、ステアリン酸、バルミチン酸、パラフィンワックス等の加工助剤、酸化亜鉛、酸化マグネシウム等の受酸剤、老化防止剤、可塑剤などゴム工業で一般的に用いられている各種配合剤が適宜添加されて用いられる。

【0016】組成物の調製は、インタミックス、ニーダ、バンバリーミキサ等の混練機あるいはオープンロールなどを用いて混練することによって行われ、その架橋は、射出成形機、圧縮成形機、加硫プレス等を用い、一般に約160~220℃で約3~60分間程度加熱することによって行われ、更に必要に応じて約180℃以上で約1~30時間加熱する加熱処理も行われる。また、このような加熱処理は、耐熱性や耐圧性のさらなる改善にも有効である。

【0017】このようにして架橋される組成物は、20℃における熱伝導率が0.4W/m $\cdot$ K以上、好ましくは0.5W/m $\cdot$ K以上であり、また50%モジュラスが14MPa以上である架橋物を与える。一般に、ゴム材料の熱伝導率は低いが、熱伝導率が高くなれば摺動時の摺動面発熱を放熱し易くなり、耐熱性の点で有利である。また、50%モジュラスの高い値は、耐圧変形性の点で有利である。すなわち、高圧下などでは圧力によってリップ形状などが変形するが、この値が大きい程、変形度合いが小さくなる。

#### 【0018】

【発明の効果】本発明に係る水素化ニトリルゴム組成物は、耐熱性、耐圧変形性および摩耗特性にすぐれ、20℃における熱伝導率も0.4W/m $\cdot$ K以上と良好な値を示すばかりではなく、摺動時の発熱量をも大幅に低下させることができる架橋成形品を与えるので、摺動用あるいは高圧用シール材の成形材料などとして有効に用いられる。

#### 【0019】

【実施例】次に、実施例について本発明を説明する。

#### 【0020】

耐熱老化性: 175℃、70時間の空気加熱老化試験後の伸び変化率として測定

摩耗特性: 相手材S45C製ピン、線速度1m/秒、荷重10N、乾燥条件下で摺動時間20分間での摺動発熱量および摩耗量を30 $\times$ 30cmの試験片について測定

50 熱伝導率: アグネ製熱伝導率測定装置ARC-TC-1を用い、

室温条件下(20°C)で測定

【0022】実施例2

実施例1において、グラファイト量を60重量部に変更した。

【0023】実施例3 実施例1において、さらにカーボンファイバー(大阪ガスケミカル製品ピッチ系

\* カーボンファイバー;繊維径10 $\mu$ m、繊維長0.06mm)30重量部が追加して用いられた。

【0024】比較例1

実施例1において、グラファイトが用いられず、SRFカーボンブラック量が80重量部に変更された。

\* 【0025】

実施例4

水素添加NBR(日本ゼオン製品ゼットボール2010;AN量36.2%、水添度96%、ヨウ素価11、ムーニー粘度85)

100重量部

SRFカーボンブラック

60 //

シリカ(日本シリカ製品ニップシールER)

30 //

グラファイト(日電カーボン製品A0)

30 //

PTFE粉末(喜多村製品KTL-8N)

15 //

シランカップリング剤(日本ユニカー製品A172)

1 //

老化防止剤(ユニロイヤル社製品445)

2 //

有機過酸化物(パークミルド)

6 //

以上の各成分を用い、実施例1と同様にして、混練、架橋および測定が行われた。 ※【0026】

実施例5

水素添加NBR(ゼットボール2010)

100重量部

SRFカーボンブラック

90 //

グラファイト(日電カーボン製品A0)

60 //

老化防止剤(ユニロイヤル社製品445)

2 //

有機過酸化物(パークミルド)

6 //

以上の各成分を用い、実施例1と同様にして、混練およびプレス架橋した後180°Cで10時間のオープン架橋(二次架橋)を行ない、このテストピースについて同様の測定を行った。

【0027】比較例2

実施例2において、水素添加NBRとして日本ゼオン製品ゼットボール2030(AN量36.2%、水添度83~85%、ヨウ素価5★

★6、ムーニー粘度57.5)が同量用いられた。

【0028】比較例3

実施例2において、水素添加NBRとして日本ゼオン製品ゼットボール1020(AN量44.2%、水添度91%、ヨウ素価24、ムーニー粘度78)が同量用いられた。

【0029】以上の各実施例および比較例で得られた結果は、次の表に示される。

表

| 測定項目                  | 実-1  | 実-2  | 実-3  | 比-1  | 実-4  | 実-5  | 比-2  | 比-3  |
|-----------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 常態物性                  |      |      |      |      |      |      |      |      |
| 引張強さ (MPa)            | 31.6 | 30.5 | 22.5 | 33.0 | 27.5 | 26.0 | 28.2 | 29.8 |
| 50%モジュラス (MPa)        | 14.2 | 16.4 | 17.1 | 13.1 | 15.2 | 18.6 | 15.5 | 18.3 |
| 伸び (%)                | 160  | 125  | 95   | 178  | 130  | 72   | 131  | 108  |
| 耐熱老化性                 |      |      |      |      |      |      |      |      |
| 伸び変化率 (%)             | -22  | -18  | -12  | -32  | -16  | -9   | -40  | -27  |
| 摩耗特性                  |      |      |      |      |      |      |      |      |
| 摺動発熱 ( $\Delta T$ )   | 84   | 82   | 78   | 118  | 86   | 78   | 108  | 110  |
| 摩耗量 ( $cm^3$ )        | 0.03 | 0.02 | 0.01 | 0.11 | 0.03 | 0.01 | 0.04 | 0.05 |
| 熱伝導率                  |      |      |      |      |      |      |      |      |
| 室温条件下 (W/m $\cdot$ K) | 0.52 | 0.58 | 0.58 | 0.36 | 0.42 | 0.60 | 0.58 | 0.59 |

【0030】以上の結果から、次のようなことがいえる。

(1)各実施例のものは、いずれも良好な耐熱性、耐圧変形性、摩耗特性および熱伝導率を示しており、二次架橋したものはさらに良好な特性を示している。

(2)カーボンブラックのみが80phr用いられた比較例1 50

は、これらの各特性に劣っている。

(3)水添度が90%未満の水素化NBRが用いられた比較例2は、耐熱性および摩耗特性に劣っている。

(4)CN量が38%以上の水素化NBRが用いられた比較例3も、やはり耐熱性および摩耗特性に劣っている。

フロントページの続き

|                          |        |              |                                |
|--------------------------|--------|--------------|--------------------------------|
| (51)Int.Cl. <sup>7</sup> | 識別記号   | F I          | キーワード (参考)                     |
| C 0 9 K 3/10             |        | C 0 9 K 3/10 | Q<br>N                         |
| (72)発明者 徳光 英之            |        | F ターム (参考)   | 4F071 AA10 AB03 AC08 AD01 AE02 |
| 茨城県つくば市和台25番地            | エヌオーケー |              | AF15 AF44 AH17 AH19 BA01       |
| 株式会社内                    |        |              | BB03 BB05 BC03                 |
| (72)発明者 葛巻 義宏            |        |              | 4H017 AA03 AA20 AA29 AA31 AB01 |
| 茨城県つくば市和台25番地            | エヌオーケー |              | AC01 AC09 AC16                 |
| 株式会社内                    |        |              | 4J002 AC111 DA018 DA027 DA036  |
|                          |        |              | EK039 EK049 FA048 GJ02         |

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成14年11月8日(2002.11.8)

【公開番号】特開2002-80639(P2002-80639A)

【公開日】平成14年3月19日(2002.3.19)

【年通号数】公開特許公報14-807

【出願番号】特願2000-267940(P2000-267940)

【国際特許分類第7版】

C08L 15/00  
C08J 5/00 CEQ  
C08K 3/04  
5/14  
C09K 3/10

【F1】

C08L 15/00  
C08J 5/00 CEQ  
C08K 3/04  
5/14  
C09K 3/10 E  
Q  
N

【手続補正書】

【提出日】平成14年8月9日(2002.8.9)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項1

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項1】 アクリロニトリル結合量が38%以下、水素添加率が90%以上、ヨウ素価(中心値)が28以下である水素化ニトリルゴム100重量部当り約110重量部以上の合計量となるカーボンブラックおよび他の充填剤を配合してなり、20°Cにおける熱伝導率が0.4W/m・K以上であり、50%モジュラスが14MPa以上の架橋物を与える水素化ニトリルゴム組成物。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

【補正内容】

【0006】

【課題を解決するための手段】かかる本発明の目的は、アクリロニトリル結合量が38%以下、水素添加率が90%以上、ヨウ素価(中心値)が28以下である水素化ニトリルゴム100重量部当り、約110重量部以上の合計量となるカーボンブラックおよび他の充填剤を配合してなり、20°Cに

おける熱伝導率が0.4W/m・K以上であり、50%モジュラスが14MPa以上の架橋物を与える水素化ニトリルゴム組成物によって達成される。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正内容】

【0010】かかる性状を有する水素化ニトリルゴムには、その100重量部当り約110重量部以上の合計量となるカーボンブラックおよび他の充填剤が配合されて用いられる。添加される充填剤の合計量がこれよりも少ないと、摩耗特性や熱伝導率の点で満足されなくなる。好ましいカーボンブラックと他の充填剤の組合せとしては、カーボンブラック約30~100重量部およびグラファイト約10~80重量部よりなるものあるいはカーボンブラック約30~100重量部、グラファイト約10~60重量部およびカーボンファイバー約5~60重量部よりなるものが挙げられる。カーボンブラックとしては、SRF、HAF等のカーボンブラックが用いられ、カーボンブラックのみを所定量用いた場合には、耐熱性、摩耗特性および熱伝導率のいずれの点でも、所望の改善が達成されない。グラファイトとしては、一般に市販されているものが用いられ、その添加は摩耗特性および熱伝導率の改善に特に有効



である。また、カーボンファイバーとしては、ビッチ系、PAN系等のカーボンファイバーであって、繊維径が約1~20 $\mu$ m、繊維長が約0.03~1mmのものが一般に用い

られ、グラファイトと併用した場合にはさらに摩耗特性を改善させる。

図1 繊維の断面図

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**